©

21)

2

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 03 c, 3/30 C03 c, 11/00

PATENTAMT DEUTSCHES

Deutsche Kl.:

32 b, 3/30 32 b, 11/00

2 3 3 4 1 0 1 Offenlegungsschrift

Aktenzeichen:

P 23 34 101.7

Anmeldetag:

4. Juli 1973

Offenlegungstag: 17. Januar 1974 43)

Ausstellungspriorität:

Unionspriorität

3 Datum: 5. Juli 1972

5. Juli 1972

33 Land:

V. St. v. Amerika

Aktenzeichen:

268971

268999

(54)

31)

Bezeichnung:

Glasprodukt sowie Verfahren und Mischung zur Herstellung desselben

(61)

Zusatz zu:

62)

Ausscheidung aus:

71

Anmelder:

The Regents of the University of California, Berkeley, Calif. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

May, H.U., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

@

Als Erfinder benannt:

Mackenzie, John Douglas, Prof., Los Angeles, Calif. (V. St. A.)

DR. HANS ULRICH MAY

D 8 MUNCHEN 2, OTTOSTRASSE 1a
TELEGRAMME: MAYPATENT MUNCHEN
TELEFON (0811) 593682

R-16-P-1/1198 (1279-104) München, 4. Juli 1973 sch

2334101

The Regents of the University of California, Berkeley, Cal., V.St.A.

Glasprodukt sowie Verfahren und Mischung zur Herstellung desselben

Kurze Zusammenfassung (Abstrakt) der Erfindung: Die Erfindung schafft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Glasprodukten, wobei zerkleinertes gebrauchtes Hohlglas mit einem ausgewählten Behandlungsmittel vermischt wird zur Bildung einer besonderen Glasmischung. Das gebrauchte Hohlglas hat einen vorbestimmten ungefähren Konzentrationsbereich von Fremdeinschlüssen und ein mittleres Reflexionsvermögen von etwa 5-95 %. Die Mischung wird auf eine Temperatur und einen Druck oberhalb des Sinter- und Erweichungspunktes des Glases, aber unterhalb des Schmelzpunktes desselben, erhitzt, und zwar innerhalb eines Bereiches, der ausreicht zur Aktivierung des Behandlungsmittels, um das Glas entweder zu schäumen oder zu strecken. Im letzteren Fall wird erhöhter Druck zur Anwendung gebracht, um das Glas zu einem hartgepreßten Erzeugnis, beispielsweise einem Ziegel, zu formen. Im ersteren Fall wird Schaumglas mit einem charakteristischen Aussehen erzeugt. Das gebrauchte Hohlglas weist eine Vielzahl von Partikeln verschiedener Farben auf, und in die Oberflächen des gepreßten Erzeugnisses können Oxidfarb-

309884/1147

Section 1

körper eingebettet sein. Ein bevorzugtes Behandlungsmittel besteht aus wärmebehandelten Exkrementen.

Allgemein bezieht sich die Erfindung auf Glas und insbesondere auf Glasprodukte von gebrauchtem Behälterglas mit einer
ausgewählten Konzentration von Fremdeinschlüssen, wobei ein
derartiges Glasprodukt insbesondere durch die Verwendung von
wärmebehandelten Exkrementen als Schäumungsmittel erhalten wird.

Gebrauchte Glasbehälter stellen ein ungeheures Abfallbeseitigungsproblem dar. Allein in Kalifornien werden jede Woche etwa 50 Millionen Flaschen weggeworfen. Bemühungen zur Lösung dieses durch derart große Mengen von Abfallglas gebildeten Umweltproblems sind weitgehend darauf gerichtet, das Glas wiederzugewinnen mittels Verfahren, bei denen typischerweise die Glasbehälter nach Art und Farbe sortiert, alle Fremdmaterialien wie Zellulosekunststoffetiketten, Metallverschlüsse, metallische Haltebügel u. ä. entfernt und schließlich die Flaschen wiedereingeschmolzen werden. Die vor dem Wiedereinschmelzen durchzuführenden Sortier- und Reinigungsverfahren sind kostspielig und zeitraubend, so daß bisher die Rückführung von Glas nicht in großem Umfang durchgeführt wurde. Hohlglas wird auch dadurch rückgeführt, daß es nach dem Entfernen von metallischen Verschlüssen, Bügeln u. ä. zu feinkörniger Form gebrochen und dann in kleineren Mengen als Füllstoff zu Bitumen und Teer zugegeben wird. Die sich ergebende Mischung wird als dauerhafter Straßenbelag verwendet. Bis jetzt wird diese Verwendung von Glas nicht in so weitem Umfang durchgeführt, daß einem steigenden Bedarf zur Säuberung der Umwelt nachgekommen werden könnte, wie dies durch die Entwicklung von wirtschaftlich attraktiven Verfahren und Verwendungszwecken für gebrauchte Hohlgläser möglich wäre. Derartige neue Verfahren müßten billige Rückführschritte enthalten, um ihre weitverbreitete Anwendung bezüglich der sich von Woche zu Woche ansammelnden riesigen Mengen von Hohlgläsern zu fördern.

Ein weiteres Abfallbeseitigungsproblem, das damit im Grunde nicht verwandt ist, besteht in der Beseitigung von tierischen Exkrementen. Täglich werden in städtischen und anderen Kläranlagen riesige Mengen fester menschlicher Exkremente verarbeitet mittels Verfahren, die in der Niederschlagung und Sterilisierung der Exkremente und der Bildung von Klärschlammkuchen resultieren. Beispielsweise erzeugt Los Angeles in Kalifornien täglich 150 t und Orange County in Kalifornien täglich 200 t derartiger Klärschlammkuchen. Außerdem werden diese Klärschlammkuchen normalerweise nicht als Düngemittel verwendet, sondern werden in Trocknungsbereichen gesammelt und später von dort abgeführt und in Abfallbeseitigungsgruben u. ä. abgeladen.

Allein in Kalisornien fällt jährlich eine Million Tonnen sester tierischer Exkremente von weidendem Vieh an, und der größte Teil davon wird einfach aufgehäuft und trocknet und verwittert an der Sonne, wobei sich unerwünschte und schwer zu handhabende Anhäufungen derartiger Exkremente ergeben. Ähnliche Mengen fester Exkremente von weidenden Schafen, Schweinen und anderen Tieren sowie von Geflügel sammeln sich ebenfalls jährlich an und stellen in bezug auf ihre Beseitigung ein ernstes Problem dar. Nur wenig dieser festen Exkremente wird für irgendwelche nützlichen Zwecke verwendet. Die gleiche Situation ergibt sich auf Bauernhöfen, auf Viehweiden und anderswo in bezug auf Exkremente von Haustieren aller Art einschließlich der Exkremente von Pferden, die in Ställen an Rennstrecken in größerer Anzahl gehalten werden.

Bei der Ansammlung tierischer Exkremente ergeben sich eine Reihe von Hygieneproblemen. Es wird beispielsweise darauf hingewiesen, daß es üblich ist, bestimmtes Vieh und Geflügel zu mästen durch Beigabe einer beträchtlichen Dosis synthetischer Hormone wie Diäthylstilböstrol zum üblichen Futter. Auf diese Weise gemästete Tiere werden dann für etwa zwei Wochen gehalten, bis ihr im Gewebe vorhandener Gehalt derartiger mit dem Futter aufgenommener Hormone so weit reduziert ist, daß er unterhalb der erlaubten Grenze liegt. Diese Verringerung des Gehalts an mit dem Futter aufgenommenen Hormonen findet teilweise durch Ausscheidung statt. Die Hormone können jedoch durch Wasser aus den Exkrementen ausgezogen werden und damit in Wasser gelangen, das später als Trinkwasser verwendet wird. Sterilisationsverfahren für Wasser, wie beispielsweise Chlorinierung, haben keine merkliche Wirkung auf die Lebensfälrigkeit dieser Hormone, so daß sie mit dem Trinkwasser aufgenommen werden können, was äußerst unerwünscht ist.

Es ist daher wünschenswert, ein wirksames und wirtschaftliches Verfahren zu schaffen für die Nutzung eines großen Teils der sich täglich ansammelnden großen Mengen tierischer Exkremente. Ein solches Verfahren sollte vorzugsweise Anwendung finden können mit festen Exkrementen, beispielsweise mit menschlichen, Vieh- und Geflügelexkrementen sowie anderen entsprechenden festen Exkrementen, und sollte hygienische Probleme der oben genannten Art lösen. Es ist besonders wünschenswert, eine Möglichkeit zu schaffen, um in einem einzigen Verfahren die großen Mengen tierischer Exkremente und die großen Mengen von gebrauchtem Behälterglas nutzbar zu machen.

Gemäß der Erfindung wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Glas geschaffen, das sowohl gebrauchte Hohlgläser als auch tierische Exkremente verwendet und die vorgenannten Forderungen erfüllt. Das erfindungsgemäße Verfahren resultiert in einer Vielzahl neuer Produkte, die in großem Umfang in der Bauwirtschaft und in anderen Industriezweigen Verwendung finden. Das Verfahren ist nicht teuer, es ist einfach und wirksam, und die damit gewonnenen Produkte können Verwendung finden entweder als Schaumglas von charakteristischem dekorativem Aussehen oder als gepreßte Erzeugnisse wie Platten, Ziegel u. ä.

Schaumglas kann innerhalb eines weiten Bereiches von Dichten, Größen und Formen erzeugt werden durch Veränderung der Schäumungs- und Formungsparameter. Es hat ausgezeichnete isolierende Eigenschaften in bezug auf Wärme, Schall und Elektrizität, es ist nicht brennbar, kräftig, leicht, chemisch wider-

erzeugnisse gemäß der Erfindung in bezug auf Farbe, Struktur und Reflexionsvermögen Verbesserungen auf infolge der Verwendung von gebrauchtem Behälterglas. Dementsprechend können die Schaumglasprodukte gemäß der Erfindung sowohl als Baumaterialien als auch als dekorative Materialien sowie für eine Vielzahl weiterer Anwendungszwecke Verwendung finden.

Gepreßte erfindungsgemäße Erzeugnisse, wie beispielsweise Platten, sind nützlich als dekorative und strukturelle Verkleidungen für Böden, Wände, Möbel u. ä. Ihr spezielles Aussehen hängt von der Verwendung von gebrauchtem Behälterglas ab und kann leicht durch Einfügen bestimmter Einschlüsse in die Oberflächen der Produkte verändert werden. Derartige gepreßte Erzeugnisse sind hart, dauerhaft, schlagwiderstandsfähig, sie haben geringes Gewicht und sind nicht teuer. Ihre weit verbreitete Anwendung zusammen mit erfindungsgemäßen Schaumglasprodukten wird eine äußerst günstige Wirkung auf die Umwelt haben, da hierdurch die verfügbaren Mengen von Abfallglas wesentlich reduziert werden.

In spezifischen Ausführungsbeispielen wird gebrauchtes Behälterglas, das bestimmte Metallanteile enthält und ein Reflexionsvermögen im Bereich von 5-95 % aufweist, mit festen Exkrementen vermengt, die in einem geschlossenen System bei Temperaturen von etwa 200-1000°C wärmebehandelt wurden, wie noch beschrieben wird. Die Mischung wird so behandelt, daß Schaumglas oder gepreßte Produkte erhalten werden. Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Es wird nunmehr zuerst der Mischvorgang beschrieben. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird gebrauchtes Hohlglas in Partikelform mit einem ausgewählten Behandlungsmittel vermengt, wobei dieses Mittel bei einer spezifischen Ausführungsform der Erfindung aus wärmebehandelten tierischen Exkrementen besteht, so daß das erfindungsgemäße Gemenge gebildet wird.

Das gebrauchte Hohlglas besteht aus einer Vielzahl von gebrauchten Glasbehältern unterschiedlicher Art, Größe, Form und Farbe, die ohne vorheriges Reinigen oder Entfernen von Etiketten, Verschlüßen, Verschlußrückständen wie metallischen Dichtungsstreifen, Kunststoffen und ähnlichen Materialien vermischt sind. Diese Mischung aus Behälterglas wird im unsortierten Zustand zusammen mit den Verschlüßen, Streifen, Etiketten u. ä. auf eine gewünschte Partikelgröße zerkleinert, so daß sich zerkleinertes Behälterglas mit folgender ungefährer Konzentration von Fremdeinschlüßen ergibt:

Einschlüsse	Gewichtsprozentbereich im Glas
Fe	0,1-3
Sn	0,1-2
Al	0,1-2
andere Metalle	0,1-1
Zellulosederivate	0,1-1
andere organische Stoffe	0,1-1

Das partikelförmige gebrauchte Behälterglas ist außerdem identifizierbar durch sein mittleres Reflexionsvermögen von etwa 5-95 % und sein vielfarbiges Aussehen. Das relative Re-

flexionsvermögen variiert mit der Partikelgröße. Für jeden Partikelgrößenbereich, solange dieser konstantgehalten wird, wird jedoch das Reflexionsvermögen des weißen einfachen Glases mit 100 % und das Reflexionsvermögen des farbigen Glases mit 0 % angenommen.

Die Zerkleinerung der Glasbehälter zur Bildung des gebrauchten Behälterglases kann durch irgendwelche geeigneten Mittel erreicht werden, beispielsweise durch Mahlen, Pressen und Quetschen, Mahlen in der Kugelmühle o. ä. Es braucht vor oder nach dem Zerkleinern kein Aussortieren, Klassifizieren oder Vorauswählen stattzufinden. Die Abfallglasbehälter, die den Werkstoff bilden, aus dem das gebrauchte Behälterglas erhalten wird, können das übliche repräsentative Sortiment von Glasbehältern umfassen. Üblicherweise werden durch die Zerkleinerung das Glas und die Einschlüsse auf eine mittlere Partikelgröße für eine lichte Maschenweite von etwa 3,5-0,07 mm, beispielsweise 0,15 mm, reduziert, obwohl auch andere Partikelgrößen, die eine gewünschte Vermischung ergeben, vorgesehen sein können.

Bei einer umfassenden Ausführungsform ist das ausgewählte Behandlungsmittel ein Glasschäumungsmittel und/oder Streckmittel, wobei Streckmittel dann verwendet werden, wenn heißgepreßte Erzeugnisse hergestellt werden sollen. Schäumungsmittel wie Lithiumkarbonat, Kaliumkarbonat und andere herkömmliche Glasschäumungsmittel können verwendet werden sowie auch unübliche Mittel wie Dolomit, Strontiumkarbonat, Bariumkarbonat und deren Mischungen.

309884/1147

Das Schäumungsmittel wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit dem zerkleinerten gebrauchten Behälterglas in einer Konzentration von etwa 0,5-10 Gew.-% der zusammengesetzten Mischung verwendet, obwohl, falls gewünscht, auch andere geeignete Konzentrationen Verwendung finden können. Es ist zu beachten, daß in einer solchen Mischung auch Mischungen des Schäumungsmittels in fester und/oder flüssiger Form verwendet werden können. Außerdem können herkömmliche Streckmittel, die die Schäumung nicht wesentlich beeinträchtigen, sowie Farbkörper und ähnliche herkömmliche Zusätze in dem Gemenge vorhanden sein, aber derartige Zusätze bilden keinen Teil der vorliegenden Erfindung.

Das Behandlungsmittel kann ein Streckmittel für das gebrauchte Behälterglas sein, und wenn es verwendet wird, ist es üblicherweise in einer Konzentration von etwa 10-80 Gew.-% der Mischung in dieser vorhanden, vorzugsweise in einer Konzentration von etwa 40-60 Gew.-%, obwohl auch andere Konzentrationen Verwendung finden können. Für derartige Zwecke können herkömmliche Streckmittel wie Ton, Asbest, Glasfasern u. ä. verwendet werden. Mischungen von zwei oder mehreren derartigen Streckmitteln können verwendet werden, und zwar mit oder ohne Zusätze wie Farbkörper, Strukturierungsmittel usw.

Die Vermischung des Behandlungsmittels und des partikelförmigen gebrauchten Behälterglases sollte hinreichend sein, um diese Bestandteile gleichmäßig miteinander zu vermengen. Um dieses Vermengen zu erleichtern, hat das Behandlungsmittel ublicherweise eine feste Partikelform, beispielsweise für eine lichte Maschenweite von 0,15 mm o. ä. Die Vermengung kann bewirkt werden durch mechanisches Rühren, Feinvermahlen, Schleudern oder andere übliche Mittel. Die resultierende Mischung kann so, wie sie ist, verkauft werden und ist geeignet, bei Beaufschlagung mit Wärme (mit oder ohne Druck) in nutzbare Glasprodukte umgewandelt zu werden.

Gemäß der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Behandlungsmittel partikelförmige wärmebehandelte Exkremente auf, die zur Bildung der erfindungsgemäßen Mischung dienen. Die Exkremente werden erhalten von Klärschlammkuchen, Viehexkrementen und Geflügelexkrementen sowie anderen vergleichbaren Zusammensetzungen. Unter menschlichen Exkrementen werden feste menschliche Exkremente verstanden, vorzugsweise nach Verarbeitung durch eine Kläranlage. Bei dieser Verarbeitung ergibt sich normalerweise ein steriles festes Endprodukt in Form eines Kuchens. Viehexkremente in fester Form sind leicht erhältlich von Viehweiden, aber auch Schafpferche, Schweineställe u. ä. liefern geeignete Exkremente. Geflügelfarmen bilden eine Quelle weniger erwünschter, aber immer noch nutzbarer fester Exkremente. Bauernhöfe und andere Tierzuchtbetriebe sind ebenfalls geeignete Stellen zum Erhalt derartiger Exkremente.

In jedem Fall werden die festen Exkremente zerkleinert und dann in einer abgeschlossenen Zone, beispielsweise einer flammenerhitzten Retorte, bei etwa 200-1000°C, üblicherweise etwa

500-600°C, wärmebehandelt während einer Zeitdauer von normalerweise etwa 15-120 Minuten, was ausreichend ist, um die meisten leichtflüchtigen Stoffe auszutreiben. Diese werden üblicherweise gleich bei Erzeugung aus der Heizzone abgeführt. Die Wärmebehandlung wird innerhalb des gewünschten Temperaturbereichs fortgesetzt, bis der Kohlenstoffgehalt des festen Rückstandes sich auf etwa 15-50 Gew.-%, normalerweise etwa 15-35 Gew.-%, erhöht hat. Nach Abkühlung werden die Rückstände als die hier erwähnten wärmebehandelten Exkremente verwendet. Weitere Einzelheiten des Wärmebehandlungsverfahrens für diese Exkremente sind in der <u>US-Patentanmeldung Nr. 268 972</u> vom 5. Juli 1972 beschrieben.

Wenn das Ausgangsmaterial für die Wärmebehandlung menschlicher Klärschlammkuchen ist, können die wärmebehandelten Rückstände folgende typische ungefähre Zusammensetzung aufweisen:

Bestandteile	Gew%
Kohlenstoff	17,5
Wasserstoff	1,7
Silicium	14,7
Aluminium	. 1,0

Typische wärmebehandelte Exkremente von Kuhmist haben die folgende ungefähre Zusammensetzung:

Bestandteile	Gew%
Kohlenstoff	31
Silicium	10
Aluminium	3
Wasserstoff	309884/1147 2

Die Zusammensetzung variiert natürlich je nach der Herkunft, der Behandlungstemperatur und der Behandlungszeit der Exkremente.

Die so erhaltene Mischung wird gemäß der Erfindung in einen geeigneten Behälter eingebracht, beispielsweise eine Form o. ä., und auf eine Temperatur und einen Druck gebracht, die innerhalb eines Bereiches liegen, der ausreichend ist zum Sintern und Erweichen der Glaskomponente des Gemenges und zum Aktivieren des Behandlungsmittels, jedoch nicht ausreichend zum Schmelzen des Glases. Die Mischung wird dann innerhalb dieses Bereiches gehalten, bis das Behandlungsmittel aktiviert ist und das gewünschte Produkt erhalten wird.

Es ist wichtig, daß die Identifizierbarkeit der Glaspartikel erhalten bleibt, während sie zu einer starken gleichmäßigen strukturellen Masse zusammenwachsen. Wenn man das Glas gründlich schmelzen ließe, würde das vielfarbige charakteristische individuelle Aussehen des Produkts verlorengehen. Demzufolge wird die Behandlungstemperatur normalerweise im Bereich zwischen etwa 500-1000°C gehalten, üblicherweise bei etwa 600-900°C, und es werden Behandlungsdrücke von etwa 0,7 kg/cm² bis etwa 703 kg/cm² angewendet, je nach den speziellen Eigenschaften, die das fertige Produkt aufweisen soll.

Die Verweilzeit der Mischung bei der Behandlungstemperatur und den Behandlungsdrücken variiert je nach den gewünschten Ergebnissen, ist jedoch im allgemeinen hinreichend lang, so daß das Behandlungsmittel in der Mischung voll wirksam werden kann. Typische Verweilzeiten für Schäumungsmittel liegen zwischen 2-120 Minuten, während typische Verweilzeiten für Druckverfahren mit Streckmitteln zwischen 1 Sekunde bis etwa 60 Minuten liegen.

Falls ein Schaumglasprodukt gewünscht wird, ist das Behandlungsmittel ein Schäumungsmittel, und die üblichen Behandlungsparameter sind eine Temperatur von etwa 600-900°C bei
Atmosphärendruck. Das Behandlungsmittel wird so gewählt, daß
es bei der Behandlungstemperatur in der Anwesenheit des Glases aktiviert wird und ein Gas wie beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff, Dampf o. ä. freigibt, und dieses Gas bewirkt eine Expansion des erweichten Glases. Das Ausmaß der
Schäumung hängt ab von dem ausgewählten Behandlungsmittel,
dessen Konzentration, der Temperatur, dem Druck und der Verweilzeit. Das Ausmaß der Schäumung kann so reguliert werden,
daß Produkte erzeugt werden mit Dichten von etwa 0,1 g/cm³
bis etwa 2,0 g/cm³.

Die Oberflächenstruktur des Schaumglasproduktes kann reguliert werden, beispielsweise durch mechanisches Glätten, während das Glas im erweichten Zustand ist, oder indem auf die Form oder irgendeinen Behälter, in dem die Mischung wärmebehandelt wird, eine Abdeckung mit einer glatten Fläche aufgebracht wird, so daß das Glas vor Abkühlung in den festen Zustand in Kontakt mit der Abdeckung gelangt.

Wenn ein gepreßtes Erzeugnis gewünscht wird, wird das Pressen der Mischung während der Wärmebehandlung bewirkt, damit das 309884/1147

Streckmittel (Behandlungsmittel) mit den Glaspartikeh zusammenwächst und das Glas und das Streckmittel zu einer einheitlichen Masse verschweißt werden, wobei die Partikel des
Glases und des Streckmittels ihre relativen Positionen behalten. Nach Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes erhält man ein hartes vielfarbiges Fertigprodukt. Für derartige Zwecke werden Drücke von bis zu
703 kg/cm² oder höher angewendet, und das Pressen kann in jeder geeigneten Weise durchgeführt werden, beispielsweise durch
Verwendung einer bewegbaren Abdeckung, die in einer Form, in
der die Mischung wärmebehandelt wird, nach unten gedrückt wird.
Es können auch andere geeignete Preßmittel verwendet werden.

Das Heißpressen kann noch dadurch ergänzt werden, daß auf eine Oberfläche oder Oberflächen der Mischung oder des gepreßten Produktes Farbkörper in Form anorganischer Oxide wie Ferrioxid, Bleioxid o. ä. aufgebracht werden oder Metalle und/oder Glasplatten, mit denen die Mischung oder das gepreßte Produkt dann unter geeigneter Anwendung von Wärme und Druck verbunden wird, so daß sich ein Fertigprodukt mit einem bestimmten Aussehen ergibt. Typische Drücke und Temperaturen liegen innerhalb der beschriebenen Wärmebehandlungsbereiche.

Das Schaum- oder Preßglasprodukt wird dann auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes desselben abgekühlt, beispielsweise indem die Wärnezuführung zur Heizzone abgestellt wird und das Produkt langsam abkühlen kann, z. B. über Nacht, oder durch Überführung des Produktes in einen Abkühlungsbereich, in dem die Wärme schneller abgeführt wird.

2334101

Das abgekühlte Glaserzeugnis wird dann in gebrauchsfertigem Zustand entnommen. Falls gewünscht, kann das Produkt geglüht werden durch Erhitzen auf übliche Glühtemperaturen und Drücke, so daß sich ein Nachlassen innerer Spannungen ergibt.

Demgemäß werden gemäß der Erfindung verbesserte Glasprodukte von charakteristischem vielfarbigem Aussehen geschaffen. Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den folgenden Beispielen.

Beispiel I

45,4 kg eines typischen gemischten Postens unsortierter, ungereinigter gebrauchter Glasbehälter einschließlich der Etiketten, Verschlüßstreifen, Verschlüßse und der üblichen zugehörigen Materialien werden vermahlen und auf eine mittlere Partikelgröße für eine lichte Maschenweite von etwa 0,15 mm gesiebt, wobei das Produkt ein mittleres Reflexionsvermögen von 20 % und die folgenden ungefähren Konzentrationen von Fremdeinschlüßen hat:

Fremdeinschlüsse	Gew%
Fe	0,2
Sn	0,1
Al	1,2
andere Metalle	0,1
Zellulosederivate	0,5
andere o'rganische Stoffe	0,4

2334101

Anschließend wird das gebrauchte Behälterglas mit 4,54 kg zerkleinerten wärmebehandelten Viehexkrementen einer mittleren Partikelgröße für eine lichte Maschenweite von etwa 0,15 mm vermischt. Diese Exkremente wurden vorher in zerkleinerter Form einer Wärmebehandlung unterworfen, und zwar in einem geschlossenen System für eine Zeitdauer von etwa 30 Minuten bei einer Temperatur von etwa 500°C, wobei während dieser Wärmebehandlung leichtflüchtige Stoffe entfernt wurden, und dieses Produkt hat die folgende ungeführe Zusammensetzung:

Bestandteile	Gew%
Kohlenstoff	51
Silicium	10
Aluminium	3
Wasserstoff	2 .

Die resultierende Mischung von zerkleinertem gebrauchtem Behälterglas und zerkleinerten wärmebehandelten tierischen Exkrementen wird in eine oben offene Form eingeführt und in dieser auf etwa 975°C erhitzt und wird für etwa eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten, damit die Mischung auf etwa 350 % ihres ursprünglichen Volumens aufschäumt und ihre Dichte auf etwa 0,25 g/cm³ reduziert wird. Während des Schäumens erweichen die Glaspartikel (sie schmelzen jedoch nicht), sie expandieren und werden miteinander verschweißt und bilden so ein einheitliches Schaumerzeugnis. Daraufhin kann das Schaumprodukt während etwa einer Stunde auf Raumtemperatur abkühlen, und die Form wird abgenommen. Das Fertigprodukt hat ein charakteristisches dunkles gemasertes Aussehen, ein durch-

schnittliches Reflexionsvermögen von etwa 25 % und eine Zugfestigkeit von etwa 10,5 kg/cm². Das Produkt ist nützlich als
Bau- und Dekorationsmaterial, es kann mit der Säge, dem Bohrer, der Schleifmaschine oder auf andere Weise bearbeitet werden, und es ist widerstandsfähig gegen Wasser, Chemikalien
und Abnutzung.

Beispiel II

Es wird das Verfahren gemäß Beispiel I angewendet, und die wärmebehandelten tierischen Exkremente wurden bereitet durch Erhitzen von festen zerkleinerten Schweineexkrementen auf etwa 450°C; sie wurden in einem geschlossenen System für etwa 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, wobei leichtflüchtige Stoffe entfernt wurden. Die wärmebehandelten Exkremente haben die folgende ungefähre Zusammensetzung:

Bestandteile	Gew%
Kohlenstoff	40
Silicium	· 9
Aluminium	2
Wasserstoff	1 .

Dieses Behandlungsmittel wird in einer Konzentration von etwa 3,63 kg verwendet. Die Wärmebehandlung der Mischung erfolgt bei etwa 875°C für etwa 30 Minuten bei etwa Atmosphärendruck, und die Oberfläche des Schaumglasproduktes wird vor Abkühlung desselben auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes

mechanisch geglättet. Das Fertigprodukt hat einen charakteristischen vielfarbigen Glanz, wobei metallische Einschlüsse deutlich sichtbar sind. Es hat eine Dichte von 0,4 g/cm³ und ist für die gleichen Zwecke wie das Produkt des ersten Beispiels verwendbar.

Beispiel III

Hier gelangen allgemein das Verfahren und die Parameter von Beispiel I zur Anwendung, jedoch ist die Menge des aus wärmebehandelten tierischen Exkrementen bestehenden Produkts, das mit dem gebrauchten Behälterglas vermengt wird, 2,27 kg. Außerdem wurde das Exkrementenprodukt aus Stierexkrementen bereitet, indem diese in getrockneter zerkleinerter Form für 20 Minuten bei 600°C in einem geschlossenen Behälter erhitzt wurden, wobei leichtflüchtige Stoffe entfernt wurden. Dieses Produkt hat die folgende ungefähre Zusammensetzung:

<u>Bestanâteile</u>	Gew%
Kohlenstoff	40
Silicium	9
Aluminium	3
Wasserstoff	1

Das gebrauchte Behälterglas hat ein durchschnittliches Reflexionsvermögen von etwa 5-95 % und die folgenden ungefähren Konzentrationen von Fremdeinschlüssen:

2334101

	-
Fremdeinschlüsse	Gew%
Fe	0,1-3
Sn .	0,1-2
Al	0,1-2
andere Metalle	0,1-1
Zellulosederivate	0,1-1
andere organische	0,1-1
Stoffe	

Die Wärmebehandlung der Mischung erfolgt bei 900°C und mit einem erhöhten Druck von etwa 70,3 kg/cm² während einer Verweilzeit von etwa 2 Minuten, wonach das gepreßte Produkt während einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt wird und als hartes, glattes, kräftiges schieferähnliches Produkt mit sehr guten Zugfestigkeitseigenschaften und einer Dichte von 1,9 g/cm³ entnommen wird. Dieses Produkt ist nicht brennbar, es ist widerstandsfähig gegen Wärmestoß, es ist billig und dauerhaft. Es hat ein charakteristisches dunkles gemasertes Aussehen mit einem mittleren Reflexionsvermögen von 10 %. Es ist nützlich als Bedachungsmaterial, als Boden- und Wandplatte, Kunstschiefer und Kunstmarmor.

Beispiel IV

Bei diesem Beispiel gelangen das Verfahren und die Parameter von Beispiel III zur Anwendung, wobei jedoch das Behandlungsmittel aus wärmebehandelten Exkrementen besteht, die hergestellt wurden durch Wärmebehandlung von getrockneten menschlichen Exkrementen für eine Zeitdauer von 30 Minuten bei 600°C in einem geschlossenen System, während leichtflüchtige Stoffe

2334101

daraus entfernt wurden. Der feste Rückstand hat folgende ungefähre Zusammensetzung:

Bestandteile	Gew%
Kohlenstoff	18
Silicium	17
Aluminium	2
Wasserstoif	2

Das Behandlungsmittel wird in der Mischung in einer Menge von 22,7 kg verwendet. Die Wärmebehandlungstemperatur der Mischung ist 800°C, der aufgewendete Druck beträgt 140,6 kg/cm², und die Verweilzeit ist 5 Minuten. Vor dem Abkühlen wird Ferri-oxidpulver auf die Oberflächen des Glasproduktes gestreut, und das Produkt wird für etwa eine Minute nochmals bei 70,3 kg/cm² gepreßt. Das nach Abkühlung erhaltene Fertigprodukt hat eine Zugfestigkeit von 421,8 kg/cm², eine Dichte von 2,0 g/cm³ sowie ein charakteristisches vielfarbiges Aussehen mit einem mittleren Reflexionsvermögen von 20 %. Es ist für die gleichen Verwendungszwecke wie bei Beispiel III verwendbar.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen umfassendere Ausführungsbeispiele, bei denen andere Behandlungsmittel als bei den vorhergehenden Beispielen verwendet werden.

Beispiel V

45,4 kg eines typischen gemischten Postens unsortierter, ungereinigter gebrauchter Glasbehälter einschließlich der Etiketten, Verschlußstreifen, Verschlüsse und der üblichen zugehörigen Materialien werden vermahlen und zu einer mittleren Partikelgröße für eine lichte Maschenweite von etwa 0,07 mm gesiebt, wobei das Produkt ein mittleres Reflexionsvermögen von 20 % und die folgenden ungefähren Konzentrationen von Fremdeinschlüssen hat:

Fremdeinschlüsse	Gew%
Fe	0,2
Sn	0,1
Al	1,2
andere Metalle	0,1
Zellulosederivate	0,5
andere organische Stoffe	0,4

Sodann wird das gebrauchte Behälterglas mit 0,907 kg Strontium-karbonat einer mittleren Partikelgröße für eine lichte Maschenweite von etwa 0,15 mm vermischt. Die resultierende Mischung aus parti_kelförmigem gebrauchtem Behälterglas und Strontiumkarbonat wird in eine am Oberende offene Form eingebracht und in dieser auf etwa 950°C erhitzt und für etwa 5 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, so daß die Mischung auf etwa 500 % ihres ursprünglichen Volumens aufschäumt und ihre Dichte auf etwa 0,2 g/cm³ reduziert wird. Während des Schäumens erweichen die Glaspartikel, schmelzen jedoch nicht, und sie expandieren und werden miteinander verschweißt und bilden ein gleichmäßiges Schaumprodukt. Anschließend kann dieses während einer Zeitdauer von etwa 2 Stunden auf Raumtemperatur abkühlen, und die Form wird abgenommen. Das Fertigprodukt hat

ein spezifisches gemasertes Aussehen, ein mittleres Reflexionsvermögen von etwa 20 % und eine Zugfestigkeit von etwa 14,1 kg/cm². Es ist verwendbar als Bau- und Dekorationsmaterial, es kann mit Säge, Bohrer, Schleifwerkzeug oder anderweitig bearbeitet werden, und es ist widerstandsfähig gegen Wasser, Chemikalien und Abnutzung.

Beispiel VI

Das Verfahren gemäß Beispiel V findet Anwendung, wobei jedoch das Behandlungsmittel Dolomit ist, das in einer Konzentration von etwa 0,454 kg verwendet wird. Die Wärmebehandlung findet statt bei etwa 900°C für etwa 20 Minuten, und die Oberfläche des Schaumglasproduktes wird mechanisch geglättet, bevor das Produkt auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes abgekühlt wird. Das Fertigprodukt hat einen charakteristischen glänzenden vielfarbigen Schein, und metallische Einschlüsse sind deutlich sichtbar. Es hat eine Dichte von 0,4 g/cm³ und ist für die gleichen Zwecke wie das Produkt von Beispiel V verwendbar.

Beispiel VII

Das Verfahren und die Parameter von Beispiel VI finden Anwendung, wobei jedoch anstelle von Dolomit Bariumkarbonat in einer Menge von 0,907 kg verwendet wird. Die Wärmebehandlungstemperatur ist 950°C, und die Verweilzeit beträgt 10 Minuten bei Atmosphärendruck. Eine niedrigschmelzende Glasur wird dem wärmebehandelten Produkt vor dessen Abkühlung zugefügt. Die erhaltenen Resultate sind vergleichbar mit denen der Beispiele V und VI, wobei jedoch die Dichte des Produkts 0,5 g/cm³ ist.

Beispiel VIII

Das Verfahren und die Parameter von Beispiel I finden allgemein Anwendung, jedoch die Menge des mit dem gebrauchten Behälterglas vermischten Behandlungsmittels ist 45,4 kg. Das gebrauchte Behälterglas hat ein mittleres Reflexionsvermögen von 40 % und die folgenden ungefähren Konzentrationen an Fremdeinschlüssen:

Fremdeinschlüsse	Gew%
Fe	0,1
Sn	0,1
Al	1,0
andere Metalle	0,1
Zellulosederivate	0,7
andere organische Stoffe	0,3

Die Wärmebehandlung findet bei einer Temperatur von 850°C und einem erhöhten Druck von etwa 140,6 kg/cm² während einer Verweilzeit von etwa 2 Minuten statt, wonach das gepreßte Produkt während einer Zeit von zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und als hartes, glattes, festes, schieferähnliches Produkt entnommen wird, das eine Zugestigkeit von etwa 421,8 kg/cm²

und eine Dichte von 2,5 g/cm³ hat. Dieses Produkt ist nicht brennbar, es ist widerstandsfähig gegen Wärmeschock, billig und dauerhaft. Es hat ein charakteristisches gemasertes Aussehen und ein mittleres Reflexionsvermögen von 60 %. Es ist verwendbar als Bedachungsmaterial, Boden- und Wandverkleidung, Kunstschiefer und Kunstmarmor.

Beispiel IX

Das Verfahren und die Parameter von Beispiel VIII finden Anwendung, wobei das Behandlungsmittel Flugasche ist und in einer Menge von 45,4 kg in der Mischung verwendet wird. Die Wärmebehandlungstemperatur beträgt 900°C, der Druck ist 70,5 kg/cm² und die Verweilzeit 2 Minuten. Vor dem Abkühlungsvorgang wird Ferrioxidpulver auf Oberflächen des Glasproduktes gestreut, und das Produkt wird nochmals für etwa eine Minute und mit einem Druck von 70,3 kg/cm² gepreßt. Das nach dem Abkühlen erhaltene Fertigprodukt hat eine Zugfestigkeit von 429,1 kg/cm², eine Dichte von 2,2 g/cm³ und ein charakteristisches vielfarbiges glänzendes Aussehen mit einem mittleren Reflexionsvermögen von 50 %. Es ist für die gleichen Zwecke wie das Produkt von Beispiel VIII verwendbar.

Beispiel X

Das Verfahren und die Parameter von Beispiel VIII finden Anwendung, wobei das Streckmittel Sand ist und in einer Menge von 36,5 kg in der Mischung verwendet wird. Die Wärmebehandlungsbedingungen sind wie folgt: Temperatur 1000°C, Druck 35,2 kg/cm² und Verweilzeit eine Minute. Vor dem Abkühlen wird das gepreßte Produkt unter einem Druck von 35,2 kg/cm² und bei einer Temperatur von 700°C mit einer Klarglastafel verschweißt, so daß sich ein Fertigprodukt mit einem mittleren Reflexionsvermögen von 60 %, einer Zugfestigkeit von 351,5 kg/cm² und einer Dichte von 2,3 g/cm³ ergibt. Das Produkt hat ein charakteristisches glänzendes vielfarbiges Aussehen, es hat eine harte blanke Oberfläche und ist besonders gut verwendbar als dekorative Platte.

Gemäß der Erfindung werden ein verbessertes Verfahren, eine Glasmischung und Glasprodukte geschaffen. Die Produkte haben ein charakteristisches Aussehen und sind mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens in billiger Weise herstellbar. Das Umweltproblem der Beseitigung großer Mengen gebrauchten Behälterglases und tierischer Exkremente wird in wirksamer Weise gelöst.

Patentansprüche

36

1. Verfahren zur Herstellung von Glasprodukten, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

Vermischen von partikelförmigem gebrauchtem Behälterglas mit
einem ausgewählten Behandlungsmittel, wobei das gebrauchte Behälterglas mit der folgenden ungefähren Konzentration von
Fremdeinschlüssen vermischt ist:

Fremdeinschlüsse	Gew% im Glas
Fe	0,1-3
Sn	0,1-2
Al	0,1-2
andere Metalle	0,1-1
Zellulosederivate	0,1-1
andere organische Stoffe	0,1-1

und wobei das gebrauchte Behälterglas ein mittleres Reflexionsvermögen zwischen etwa 5 und 95 % hat;

Erhitzen der resultierenden Mischung auf eine Temperatur und einen Druck innerhalb eines zum Sintern und Erweichen des Glases und zum Aktivieren des Behandlungsmittels ausreichenden Bereiches, ohne daß ein Schmelzen des Glases erfolgt; Halten der Mischung innerhalb der genannten Temperatur- und Druckbereiche, bis das Glas zu einer zusammenhängenden Masse umgewandelt ist;

und Abkühlen des Glases auf eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes desselben und Entnahme des fertigen Glasprodukts.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsmittel ein Glasschäumungsmittel ist, wobei die genannte Mischung innerhalb des genannten Bereichs geschäumt wird und ein Schaumglasprodukt von
 spezifischem dekorativem Aussehen erhalten wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schäumungsmittel ein festes partikelförmiges Schäumungsmittel in einer Konzentration von etwa
 0,5-10 Gew.-% der Mischung ist und daß das gebrauchte Behälterglas vielfarbig ist.
- 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der genannte Temperaturbereich zwischen
 600°C und 900°C liegt und daß die Mischung innerhalb dieses
 Bereiches gehalten wird, bis die Schäumung im wesentlichen
 durchgeführt ist.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Schäumungsmittel aus Festkörperpartikeln in einer Konzentration von etwa 0,5-10 Gew.-% der
 Mischung vorhanden ist und daß der Druck etwa Atmosphärendruck ist.
- 6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schäumungsmittel aus partikelförmigen wärmebehandelten Exkrementen besteht.

- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Exkremente menschliche
 oder Vieh- oder Geflügelexkremente sind.
- 8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schäumungsmittel Dolomit ist.
- 9. Verfahren nach Anspruch 1, dad urch gekennzeich net, daß das Behandlungsmittel ein Glasstreckmittel ist, daß die genannte Mischung innerhalb des genannten
 Bereiches mit Druck beaufschlagt wird und daß ein hartes gepreßtes Glasprodukt von spezifischem dekorativem vielfarbigem
 Aussehen erhalten wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekenn-ze ich net, daß der genannte Temperaturbereich zwischen etwa 500-1000°C liegt und daß ein Druck von etwa 0,7-703 kg/cm² zur Anwendung gelangt.
- ll. Verfahren nach Anspruch 9, dad urch gekennzeichnet, daß das Streckmittel in einer Konzentration von etwa 10-80 Gew.-% der Mischung vorhanden ist und daß
 das gebrauchte Behälterglas vielfarbig ist.
- 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Streckmittel aus Festkörperpartikeln besteht und in einer Konzentration von etwa 40-60 Gew.-%
 der Mischung vorhanden ist und daß ein Oxidfarbkörper in die
 Oberfläche des gepreßten Produkts eingebettet ist.

- 13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beaufschlagung mit Druck für einen
 Zeitraum von etwal Sekunde bis etwal Stunde erfolgt.
- 14. Versahren nach Anspruch 9, dad urch gekennzeichnet, daß das Streckmittel aus partikelförmigen wärmebehandelten Exkrementen besteht.
- 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Exkremente menschliche
 oder Rinder- oder Geflügelexkremente sind.
- 16. Mit Wärme zu behandelnde Glasmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus gebrauchtem Behälterglas mit der folgenden ungefähren Konzentration von damit vermengten Fremdeinschlüssen besteht:

Einschlüsse	Gew% im Glas
Fe	0,1-3
Sn	0,1-2
Al ·	0,1-2
andere Metalle	0,1-1
Zellulosederivate	0,1-1
andere organische Stoffe	0,1-1

wobei das gebrauchte Behälterglas ein mittleres Reflexionsvermögen zwischen etwa 5 und 95 % hat, und daß mit der genannten Glasmischung ein ausgewähltes Behandlungsmittel vermengt ist, das aktivierbar ist bei Erhitzung des gebrauchten Behälterglases auf eine Temperatur und Beaufschlagung desselben mit einem Druck innerhalb eines Bereiches, der ausreichend ist zum Sintern und Erweichen des Glases, ohne daß dieses schmilzt.

- 17. Glasmischung nach Anspruch 16, dad urch gekennzeich net, daß das Behandlungsmittel ein
 Glasschäumungsmittel in einer Konzentration von etwa 0,510 Gew.-% der Mischung ist.
- 18. Glasmischung nach Anspruch 17, dad urch gekennzeichnet, daß das Schäumungsmittel aus partikelförmigen wärmebehandelten Exkrementen besteht.
- 19. Glasmischung nach Anspruch 17, dad urch gekennzeichnet, daß das Schäumungsmittel Dolomit ist.
- 20. Glasmischung nach Anspruch 16, dad urch ge-kennzeitel ein daß das Behandlungsmittel ein Glasstreckmittel ist und in einer Konzentration von etwa 10-80 Gew.-% in der Mischung vorhanden ist.
- 21. Glasmischung nach Anspruch 16, dad urch gekennzeich net, daß das Streckmittel aus partikelförmigen wärmebehandelten Exkrementen besteht, die in einer Konzentration von etwa 40-60 Gew.-% der Mischung vorgesehen sind.
- 22. Glasmischung nach Anspruch 16, dad urch gekennzeich net, daß das Streckmittel Dolomit ist
 und in einer Konzentration von etwa 40-60 Gew.-% der Mischung
 vorgesehen ist.

25. Festglasprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem gleichmäßigen Gemenge von gesintertem partikelförmigem gebrauchtem Behälterglas und partikelförmigen wärmebehandelten Exkrementen besteht, wobei das Glas
die folgende ungefähre Konzentration an Fremdeinschlüssen hat:

Einschlüsse	Gew% im Glas
F'e	0,1-3
Sn	0,1-2
· Al	0,1-2
andere Metalle	0,1-1
Zellulosederivate	0,1-1
andere organische Stoffe	0,1-1

und wobei das Glas ein Reflexionsvermögen zwischen etwa 5 und 95 % hat.

- 24. Glasprodukt nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas vielfarbig und von geschlossener zellenförmiger Schaumstruktur ist.
- 25. Glasprodukt nach Anspruch 23, dadur ch gekennzeichnet, daß das Glas etwa 10-80 Gew.-% eines Streckmittels enthält und ein gepreßtes Produkt ist.
- 26. Glasprodukt nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Streckmittel in einer Konzentration von etwa 40-60 Gew.-% vorgesehen ist.

27. Glasprodukt nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß in die Oberflächen des gepreßten Produkts farbige Oxidfarbkörper eingebettet sind.